

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009490655

WPI Acc No: 1993-184190/199323

XRAM Acc No: C93-081516

Mfg. rubber compsn. having high elasticity and high breaking resistance -
by presence of a rubber, a novolak resin and a cpd. capable of donating
methylene group when heated

Patent Assignee: BRIDGESTONE CORP (BRID); DAINIPPON INK & CHEM KK
(DNIN
)

Inventor: IKEDA T; KONDO H; KUNITOMO H

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 545445	A1	19930609	EP 92120767	A	19921204	199323 B
JP 5156091	A	19930622	JP 91348650	A	19911206	199329
EP 545445	B1	19960529	EP 92120767	A	19921204	199626
DE 69211103	E	19960704	DE 611103	A	19921204	199632
			EP 92120767	A	19921204	
ES 2087411	T3	19960716	EP 92120767	A	19921204	199635
JP 3135650	B2	20010219	JP 91348650	A	19911206	200112

Priority Applications (No Type Date): JP 91348650 A 19911206

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; EP 197395; JP 58160331; SU 590966

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 545445	A1	E	15	C08L-021/00	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

JP 5156091	A		8	C08L-021/00	
------------	---	--	---	-------------	--

EP 545445	B1	E	14	C08L-021/00	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

DE 69211103	E			C08L-021/00	Based on patent EP 545445
-------------	---	--	--	-------------	---------------------------

ES 2087411	T3			C08L-021/00	Based on patent EP 545445
------------	----	--	--	-------------	---------------------------

JP 3135650	B2		8	C08L-021/00	Previous Publ. patent JP 5156091
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 545445 A

A rubber compsn. comprises (1) 100 pts.wt. rubber selected from natural rubber, synthetic rubber, and a mixt. of these; (2) 0.5-10 pts.wt. of a novolac resin having a softening pt. of 90-150 deg.C prepared by the polycondensation of xylenol (A) and a phenol (B) selected from phenol, cresol and a mixture of these at a molar ratio (A/B) ranging from 25/75 to 75/25, by using an aldehyde cpd. and (3) 0.5-10 pts.wt. of a cpd. capable of donating a methylene gp. when heated.

USE/ADVANTAGE - The rubber compsn. has high elasticity and high breaking resistance. The rubber has improved heat generation property

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 545445 B

A rubber composition which comprises 100 parts by weight of a rubber selected from the group consisting of natural rubber, synthetic rubber and a mixture thereof, 0.5-10 parts by weight of a novolak resin having a softening point of 90-150 deg.C prepared by the copolycondensation of xylenol (A) and a phenol (B) selected from the group consisting of phenol, cresol and a mixture thereof at a molar ratio (A/B) ranging from 25/75 to 75/25, by using an aldehyde compound, and 0.5-10 parts by weight of a compound capable of donating a methylene group when heated.

(Dwg.0/1)

Title Terms: MANUFACTURE; RUBBER; COMPOSITION; HIGH; ELASTIC; HIGH; BREAK;

RESISTANCE; PRESENCE; RUBBER; NOVOLAK; RESIN; COMPOUND; CAPABLE; DONATING

; METHYLENE; GROUP; HEAT

Derwent Class: A12; A21; A95

International Patent Class (Main): C08L-021/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/16; C08L-021/00;

C08L-061-04; C08L-061-10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-C03; A08-C08; A08-C09; A08-D01

Plasdoc Codes (KS): 0004 0009 0037 0218 0224 0226 1100 1277 1357 1359 1496

1517 1731 1737 1987 2020 2198 2217 2295 2299 2301 2302 2315 2493 2522
2585 2623 2628 2635 2667

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 032 038 040 075 080 117 123 140 157 180 185 186 189 213 214
215 216 231 257 273 299 307 308 310 311 314 341 359 44& 473 48- 502
546 551 560 562 566 567 573 575 583 589 604 608 681 688

Derwent Registry Numbers: 0727-U; 1520-U; 1725-U; 5063-U; 5085-U; 5097-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-156091

(43) 公開日 平成5年(1993)6月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B N	8016-4 J		
C 0 8 K 5/16	K D F	7167-4 J		
// (C 0 8 L 21/00 61:10)		8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-348650

(22) 出願日 平成3年(1991)12月6日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 近藤 均

東京都羽村市神明台1-36-13-203

(72) 発明者 国友 秀夫

千葉県千葉市稲毛海岸3-3-6-302

(72) 発明者 池田 尚志

千葉県市原市辰巳台東4-4

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【構造】 ゴム100重量部に対し、キシレノール(A)と、フェノール、クレゾール又はそれらの混合物よりなるフェノール類(B)とを、モル比(A/B)が25/75~75/25の範囲でアルデヒド化合物を用いて共縮合した軟化点が90~150℃のノボラック樹脂0.5~10重量部と加熱時メチレン基を供与しうる化合物0.5~10重量部を配合してなるゴム組成物。

【効果】 ゴムに高弾性化と耐破壊性の高度の両立化を付与しかつ発熱性も改善する。タイヤのベルトエッジセパレーション防止用などスチールコード被覆用ゴムとして、又タイヤの他、コンベアベルトやホースなどの工業用品に好適に使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム、合成ゴム又はこれらの混合ゴムからなるゴム100重量部に対し、キシレノール(A)と、フェノール、クレゾール又はこれらの混合物からなるフェノール類(B)とを、そのモル比(A/B)が25/75~75/25の範囲で、アルデヒド化合物を用いて共縮合した、軟化点が90~150℃のノボラック樹脂0.5~10重量部と、加熱時メチレン基を供与しうる化合物0.5~10重量部を配合してなるゴム組成物。

【請求項2】 キシレノール(A)が3,5-キシレノールである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 キシレノール(A)とフェノール類(B)のモル比が40/60~60/40である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】 共縮合ノボラック樹脂中の高分子量成分が、ポリスチレン換算分子量5200以上の成分で、GPCチャート上のピーク面積比で4~30%含有されている請求項1記載のゴム組成物。

【請求項5】 キシレノール(A)とフェノール類(B)との共縮合樹脂が、オルソ結合(o)とパラ結合(p)との比率(o/p)が2以上のハイオルソ共縮合ノボラック樹脂である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項6】 メチレン基を供与しうる化合物が、ヘキサメチレンテトラミン、多価メチロール化メラミン誘導体、オキサゾリン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素よりなる群より選んだ少なくとも1種である請求項1記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高弾性と耐破壊性とを両立させたゴム組成物に関する。特にタイヤのスチールコード被覆ゴム組成物の如き、熱酸化劣化と共に機械的くつきかえし疲労を受ける部分に使用して好適なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 タイヤなど動的使用条件下で使用されるゴム製品は、熱、酸素、光などによる環境劣化の他に機械的疲労によって劣化し、ついに破壊され寿命を終わる。特にスチールコード被覆ゴム組成物は、熱酸化劣化と共に、機械的繰返し疲労を受け、いわゆるベルトエッジセパレーションと呼ばれる故障を引き起こし、製品寿命が低下してしまう。ゴム製品のこのような劣化や破壊を防止するためには、ゴムの熱酸化劣化を防止すると共に、外力によるゴム製品の変形量を小さくすることが必要であり、そのためには、これらを構成するゴム組成物の高弾性化が有効である。

【0003】 従来、ゴム組成物を高弾性化する方法としては、カーボンブラックを増量するか、加硫剤である硫黄や加硫促進剤を増量して、網目密度を高くする方法が

ある。しかしながら、これらの方法はゴム組成物の高弾性化を可能にするが、破断伸びで代表される耐破壊性を悪化させ、加えてカーボンブラック増量法では、発熱性の悪化や未加硫時の粘度上昇による作業性の悪化をもたらす。硫黄増量法では、耐熱酸化劣化性を悪化させ、かえってゴム製品の寿命を短くするという欠点を有していた。

【0004】 また、レゾルシンやフェノール系樹脂とメチレン基供与体を併用して高弾性化する方法も知られている。特にスチールコード被覆ゴム組成物の場合には、スチールコードとゴムとの接着の改良のため、例えば、特公昭63-4582号公報、特開昭58-160331号公報、特公昭55-4332号公報などに記載されているが、これらはあくまでも、スチールコードとゴムとの接着を目的としており、ゴム組成物の高弾性化と耐破壊性の両立化を目的としていないこともあって、未だ、これらを十分に改良しているとは言えない。

【0005】 また、従来より例えばキシレノール、p-t-オクチルフェノール、ホルムアルデヒド共縮合樹脂などの異種のフェノール類の共縮合樹脂は既知であるが、かかる共縮合樹脂は本発明の目的であるゴム組成物の高弾性化と耐破壊性の特性を改良する効果はない。すなわち高弾性化と耐破壊性を両立化させることは、極めて困難で、これがゴム製品の外力に対する抵抗力改善の大きな障害であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高弾性化と耐破壊性を両立化させることのできるゴム組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意研究を行った結果、フェノール系化合物の中でも、キシレノールとフェノールやクレゾールとの共縮合ノボラックを配合すると、ゴム組成物の高弾性化が達成できるばかりでなく、破断伸びも改良され、高度に両立化が可能になることを見出し、本発明を完成した。

【0008】 すなわち本発明は

(1) 天然ゴム、合成ゴム又はこれらの混合ゴムからなるゴム100重量部に対し、キシレノール(A)と、フェノール、クレゾール又はこれらの混合物からなるフェノール類(B)とを、そのモル比(A/B)が25/75~75/25の範囲で、アルデヒド化合物を用いて共縮合した、軟化点が90~150℃のノボラック樹脂0.5~10重量部と、加熱時メチレン基を供与しうる化合物0.5~10重量部を配合してなるゴム組成物であり、

【0009】 (2) キシレノール(A)が3,5-キシレノールである前項(1)記載のゴム組成物であり、

【0010】 (3) キシレノール(A)とフェノール

類(B)のモル比が40/60~60/40である前項(1)記載のゴム組成物であり、

【0011】(4) 共縮合ノボラック樹脂中の高分子量成分が、ポリスチレン換算分子量5200以上の成分で、GPCチャート上のピーク面積比で4~30%含有されている前項(1)記載のゴム組成物であり、

【0012】(5) キシレノール(A)とフェノール類(B)との共縮合樹脂が、オルソ結合(o)とパラ結合(p)との比率(o/p)が2以上のハイオルソ共縮合ノボラック樹脂である前項(1)記載のゴム組成物であり、

【0013】(6) メチレン基を供与しうる化合物が、ヘキサメチレンテトラミン、多価メチロール化メラミン誘導体、オキサゾリン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素よりなる群より選んだ少なくとも1種である前項(1)記載のゴム組成物である。

【0014】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、従来のカーボンブラック増量法や硫黄増量法と異なり、かつ従来のレゾルシンやフェノール系樹脂では達成し得なかった高弾性化と耐破壊性の高度の両立化を達成することができる。

【0015】本発明で使用するゴムとしては、天然ゴムおよび各種合成ゴムから任意に選択した単独またはブレンドゴムを使用でき、合成ゴムとしては具体的には、合成ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0016】この発明で使用される共縮合ノボラック樹脂は、A成分としてキシレノール、好ましくは3,5-キシレノールと、B成分としてフェノールやクレゾールのフェノール類、好ましくはフェノールを、そのモル比(A/B)が25/75~75/25好ましくは40/60~60/40の割合でアルデヒド化合物を用いて共縮合させて得られた物である。

【0017】ここで用いるアルデヒド化合物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、アクロレイン等であり、工業的には経済性、安全性等の理由からホルムアルデヒドが好ましい。

【0018】ここで、共縮合樹脂とは、キシレノールもしくはキシレノール-ホルムアルデヒド系樹脂と、フェノール類もしくはフェノール類-ホルムアルデヒド系樹脂とがアルデヒド類を介して反応し得る条件に於いて合成された樹脂をいう。この樹脂のモル比A/Bが25/75より小さい、すなわちキシレノールの割合が少ない場合、得られるゴム組成物の弾性率が低下するばかりでなく、耐破壊性も低下してしまう。一方、A/Bが75/25より大きい、すなわちキシレノールの割合が多い場合、樹脂の硬化反応が遅くなり、ゴム組成物の更なる

高弾性化が得られず、また加硫後に未硬化の樹脂がゴム組成物中に残ってしまうためゴム組成物の発熱性が悪化するという欠点を有し好ましくない。また、この樹脂の軟化点は90~150℃の範囲である。これは軟化点が90℃未満では得られるゴム組成物の弾性率が低下するばかりでなく、樹脂を貯蔵する場合、ブロッキング現象が起こり好ましくなく、150℃を越えると、ゴム中への分散が損なわれるため、やはりゴム組成物の弾性率が低下したり、発熱性が悪化してしまい好ましくない。

【0019】更に、この樹脂は得られるゴム組成物の発熱性を改良するために、その分子量分布において、ポリスチレン換算分子量5200以上の高分子量成分がGPCチャート上のピーク面積比で4~30%含有されていることが好ましい。ここで4%未満では発熱性の改良効果が十分でなく、30%を越えると樹脂の軟化点が高くなり過ぎて、ゴム中への分散が悪化し、反って発熱性を低下してしまう。

【0020】更に、この樹脂は、得られるゴム組成物の弾性率、耐破壊性、発熱性のいずれの特性をも飛躍的に向上させるために、オルソ結合(o)とパラ結合(p)との比率(o/p)が2以上であるハイオルソ共縮合ノボラック樹脂であることが好ましい。ここで用いる触媒は例えばアルカリ土類金属、亜鉛、マンガ、カドミウム等の2価の金属イオンの有機酸塩、無機酸塩あるいは酸化物であり、好ましくは酢酸亜鉛である。

【0021】また、この共縮合ノボラック樹脂の配合量は、ゴム100重量部に対して、0.5~10重量部である。配合量が0.5重量部未満では、添加による弾性率向上の効果が十分でなく、10重量部を超えると増量効果がないばかりか、耐破壊性や発熱性が悪化してしまい好ましくない。

【0022】本発明で、上記共縮合ノボラック樹脂を三次元ネットワークにより硬化させることによる高弾性化を図るため、加熱時メチレン基を供与し得る化合物を配合する。加熱時メチレン基を供与し得る化合物とは、ヘキサメチレンテトラミン、多価メチロール化メラミン誘導体、オキサゾリン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素などがあり、好ましくはヘキサメチレンテトラミン、多価メチロール化メラミン誘導体であり、とくに好ましくは、加熱中に他部材や作業環境に悪影響を与えない多価メチロール化メラミン誘導体である。そしてこの化合物の配合量は、ゴム100重量部に対して、0.5~10重量部である。配合量が0.5重量部未満では、添加の効果が十分でなく、10重量部を超えると、もはや増量の効果がなくなるため好ましくない。

【0023】本発明のゴム組成物には、前記のノボラック樹脂および加熱時メチレン基を供与し得る化合物、カーボンブラックやシリカなどの通常の補強剤のほかに、必要に応じて、老化防止剤、軟化剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、硫黄、或いは接着プロモーターなどの通常ゴ

ム工業で使用する配合剤を適宜配合することができる。

【0024】本発明のゴム組成物は、タイヤをはじめ、コンベアーベルト、ホースなどの工業用品などにも使用することができる。

【0025】

【実施例】以下に、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。まず、使用した樹脂の具体的な製造方法について述べる。以下、部はすべて重量部である。

【0026】(樹脂製造例1) 3, 5-キシレノール366部、41.5%ホルマリン151.8部、シュウ酸0.73部を加え、混合物の沸点温度以上において、3時間還流下に反応させた。反応終了後、常圧下にて、水を除去しながら180℃まで昇温させ、さらに減圧下において未反応のキシレノールを除去して軟化点(環球法)100℃のノボラック樹脂374部を得た。

【0027】得られた樹脂をテトラヒドロフランを溶剤として、以下に示す条件において、GPC装置で分析し、高分子量成分含有量を測定した。

GPC装置: 東ソー(株)製

カラム: 東ソー製、TSK-GEL2000 2本

溶媒: テトラヒドロフラン(THF) 1cc/min

検出器: RI

標準ポリスチレン試料: 東ソー製A500, A1000, A2500, A5000

ここで、樹脂中のポリスチレン換算分子量5200以上の高分子量成分含有量(以下「高分子量成分」という)をGPCチャート上のピーク面積比として、次のようにして求めた。参考図1に示すように、GPCチャート上において、標準ポリスチレン試料A5000(分子量5200)の保持時間に相当する10.97分を基準に、それよりも短い保持時間領域、すなわちより高分子量領域を占めるピーク面積(A)と、全ピーク面積(A+B)とに関して、次式で求められる値をもって当該当値とした。

$$\text{ピーク面積比}(\%) = A / (A + B) \times 100$$

分析の結果、この樹脂の高分子量成分は1.0%であった。

【0028】(樹脂製造例2) フェノール188部、41.5%ホルマリン115.7部(以下「1次ホルマリン」という)、シュウ酸1.84部を混合し、反応系の沸点以上で、15分間還流反応させた。これを急冷し、60~70℃に1時間保持した。次に3, 5-キシレノール732部を加えて昇温し、41.5%ホルマリン316.6部(以下「2次ホルマリン」という)を徐々に加え2時間還流反応させた。反応終了後、常圧下にて水

を除去しながら180℃まで昇温させ、さらに減圧下において、未反応のフェノール、キシレノールを除去して軟化点(環球法)116℃、高分子量成分5.2%の共縮合ノボラック樹脂916部を得た。更に、キシレノール、フェノールの仕込量と、減圧蒸留により回収した未反応のキシレノール、フェノールの各々の量から、キシレノール(A)、フェノール(B)反応率(以下、単に反応率という)を算出したところそのモル比(A:B)は27:73であった。

【0029】(樹脂製造例3) フェノール282部、1次ホルマリン173.5部、シュウ酸2.59部、3, 5-キシレノール366部、2次ホルマリン156.2部を製造例2と同様の方法で反応させ、軟化点117℃、高分子量成分9.0%、反応率54:46の共縮合ノボラック樹脂634部を得た。

【0030】(樹脂製造例4) フェノール567部、1次ホルマリン347部、シュウ酸3.23部、3, 5-キシレノール244部、2次ホルマリン86.7部を製造例2と同様の方法で反応させ、軟化点110℃、高分子量成分9.0%、反応率78:22共縮合ノボラック樹脂783部を得た。

【0031】(樹脂調達例5) フェノールノボラック樹脂として、大日本インキ化学工業株式会社製プライオーフェンGH-6059を使用した。この樹脂の軟化点は114℃、高分子量成分は22.4%であった。

【0032】(樹脂製造例6) フェノール282部、1次ホルマリン173.5部、シュウ酸2.59部、3, 5-キシレノール366部、2次ホルマリン86.7部を製造例2と同様の方法において反応させ、軟化点80℃、高分子量成分2.0%、反応率52:48の共縮合ノボラック樹脂600部を得た。

【0033】(樹脂製造例7) フェノール282部、1次ホルマリン195.2部、シュウ酸2.59部、3, 5-キシレノール366部、2次ホルマリン216.9部を製造例2と同様の方法で反応させ、軟化点154℃、高分子量成分35.2%、反応率54:46の共縮合ノボラック樹脂662部を得た。

【0034】(樹脂製造例8) フェノール282部、1次ホルマリン173.5部、シュウ酸2.59部、3, 5-キシレノール366部、2次ホルマリン151.8部を製造例2と同様の方法で反応させ、軟化点138℃、高分子量成分26.4%、反応率54:46の共縮合ノボラック樹脂655部を得た。

【0035】(樹脂製造例9) メタクレゾール324部、1次ホルマリン173.5部、シュウ酸2.59部、3, 5-キシレノール366部、2次ホルマリン156.2部を製造例2と同様の方法で反応させ、軟化点127℃、高分子量成分3.0%、反応率(キシレノール(A):クレゾール(B))51:49の共縮合ノボラック樹脂673部を得た。

【0036】（樹脂製造例10）前記の製造例1のキシレノールノボラック樹脂500部と樹脂調達例5のフェノールノボラック樹脂500部とを、180℃に加熱して熔融混合し、軟化点106℃、高分子量成分15%の混合物を得た。

【0037】（樹脂製造例11）フェノール282部、41.5%ホルマリン173.5部、酢酸亜鉛3.24部を加え、6時間、混合系の沸点以上で、還流下に反応させた後急冷し、60～70℃に1時間保持した。3,5-キシレノール366部と41.5%ホルマリン111.4部を徐々に加え、常圧下にて水を除去しながら110℃まで昇温させた後、3時間還流反応させた。その後、常圧下にて水を除去しながら120℃まで昇温させ、再び3時間還流反応させた。その後、更に常圧下にて水を除去しながら140℃まで昇温させ、再び3時間還流反応させた。反応終了後、常圧下にて水を除去しながら180℃まで昇温し、更に減圧下にて未反応のフェノール、キシレノールを除去して、軟化点（環球法）120℃、高分子量成分1.0%、反応率54:46のハイオール共縮合ノボラック樹脂523部を得た。ここで得られた樹脂のオルソ結合（o）とパラ結合（p）との比率（o/p）は¹³C-NMRにより、フェノール核およびキシレノール核の残存メチン基のピーク強度の比から算出した。その結果o/p比は2.3であった。

【0038】（樹脂製造例12）p-t-オクチルフェノール618部、1次ホルマリン173.5部、シュウ酸2.59部を60分還流反応させ、3,5-キシレノール366部、2次ホルマリン156.2部とを用い、以下製造例2と同様の方法で反応させ、軟化点132℃、高分子量成分7.5%の共縮合ノボラック樹脂634部を得た。

【0039】（実施例1～6、比較例1～6）天然ゴム80重量部および合成ポリイソブレンゴム20重量部をブレンドしたゴム100重量部に、HAFカーボンブラック55重量部、アロマオイル1重量部、亜鉛華10重量部、サントフレックス13（モンサント社製）1.5重量部、ナフテン酸コバルト2.0重量部、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド1.0重量部および硫黄5重量部からなるゴム組成物に表1に示した各種樹脂1.5重量部とヘキサメトキシメチルメラミンを配合したゴム組成物12種について、厚さ2mmのシートを145℃×40分間加硫後、岩本製作所製粘弾性測定機により、初期荷重160g、動歪1%および周波数50Hzの条件で室温における動的弾性率（E'、tanδ）を求めた。また引張試験をJISK6301に準じて測定し、室温における破断伸びを求めた。

【0040】結果を表1、表2、表3に示した。また樹脂を配合しない場合を従来例1、硫黄を7重量部に増量した場合を従来例2、カーボンブラックを70重量部に増量した場合を従来例3として併わせて表1に記載した。比較例1はキシレノール樹脂単味の場合、比較例2はフェノール樹脂単味の場合、比較例3は軟化点低すぎの場合、比較例4は軟化点高すぎの場合、比較例5は共縮合していない場合、比較例6はフェノール又はクレゾールでない場合である。尚結果は従来例1の値を100として指数で表した。数値が大きい程良好であることを示す。表1、表2、表3の結果から、実施例で示した本発明のゴム組成物は高弾性化と耐破壊性の高度の両立化を達成でき、かつ発熱性にも優れていることが分る。

【0041】

【表1】

	従来例1	従来例2	従来例3	比較例1	実施例1	実施例2
樹脂の種類	無	硫黄増量	カーボン ブラック 増量	製造例1	製造例2	製造例3
ヘキサメトキシメチル メラミン(重量%)				2.5	2.5	2.5
結果 動的弾性率 (E')	100	120	148	160	194	197
tan δ	100	106	80	95	107	110
破断伸び	100	86	68	106	104	105

【表2】

	実施例3	比較例2	比較例3	比較例4	実施例4	実施例5
樹脂の種類	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
ヘキサメトキシメチル メラミン(重量%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
結果 動的弾性率 (E')	165	135	152	147	203	176
tan δ	110	100	98	92	115	106
破断伸び	103	101	106	97	102	103

【表3】

	比較例5	実施例6	比較例6
樹脂の種類	製造例10	製造例11	製造例12
ヘキサメトキシメチル メラミン(重量%)	2.5	2.5	2.5
結果 動的弾性率 (E')	151	210	120
tan δ	100	115	90
破断伸び	103	104	103

【0042】（実施例7～10、比較例7～8）天然ゴム50重量部及びスチレン-ブタジエン共重合ゴム50重量部をブレンドしたゴム100重量部にISAFカーボンブラック40重量部、ステアリン酸2重量部、サントフレックス1340重量部、亜鉛華3重量部、N-t
30
ert-ブチル-2-ペンゾチアゾリルスルフェンアミド1.0重量部及び硫黄1.5重量部からなるゴム組成物に製造例1～5の各種樹脂とヘキサメトキシメチルメラミンを各々変量して配合し、実施例1と同様に評価した。結果を表4に示した。また比較のために樹脂とメラミンを配合しない場合を従来例4、カーボンブラックを

50重量部に増量した場合を従来例5として併わせて表4に示した。尚結果は、従来例4を100として指数で表した。数値が大なほど良好であることを示す。比較例7はキシレノール樹脂単味の場合、比較例8はフェノール樹脂単味の場合を示す。表4の結果から、実施例で示した本発明のゴム組成物は、高弾性化と耐破壊性の高度の両立化を達成でき、かつ発熱性にも優れていることが分かる。

【0043】

【表4】

	使用樹脂 (重量部)	ヘキサメチンチルメラミン (重量部)	動的弾性率 (E')	$\tan \delta$	破断伸び
従来例4	無		100	100	100
従来例5	カーボンブラック増量		126	85	78
比較例7	製造例1 (8.0)	5.0	173	102	91
実施例7	製造例2 (8.0)	5.0	210	104	97
実施例8	製造例3 (4.0)	2.5	192	107	100
実施例9	製造例3 (8.0)	5.0	227	103	98
実施例10	製造例4 (8.0)	5.0	204	103	98
比較例8	製造例5 (8.0)	5.0	153	101	92
比較例9	製造例3 (2.5)	0.25	113	104	108
実施例11	製造例3 (2.5)	0.75	149	105	105
実施例12	製造例3 (8.0)	9.5	238	98	96
比較例10	製造例3 (0.25)	2.5	138	97	103
実施例13	製造例3 (0.75)	2.5	160	105	102
実施例14	製造例3 (9.5)	7.5	235	100	97

【0044】

【発明の効果】キシレノールとフェノールやクレゾールとの共縮合ノボラック樹脂と加熱時メチレンを供与し得る化合物を配合した本発明のゴム組成物は、同様の目的を目指して従来より知られている方法に比較して高弾性化と耐破壊性の高度の両立化を達成でき、かつ発熱性も改善することが可能であり、このゴム組成物はタイヤを始めとしてコンベアーベルトやホースなどの工業用品など、あらゆるゴム製品に好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】横軸に保持時間(分)、縦軸にピーク強度(MU)をとったGPCチャートであり、本発明のキシレノール-フェノール、クレゾール-アルデヒド共縮合樹脂の溶媒溶液を試料とした時、標準ポリスチレン試料A5000(分子量5200)の保持時間10.97分より短い保持時間の面積(A)の全ピーク面積(A+B)に対する割合が、本発明の共縮合樹脂の高分子量成分割合を示す説明参考図である。

【図1】

